Über die Diffusion der Kolloide

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung)

der

Universität Basel

von

Hermann Henryk Kasarnowski, Dipl.-Ing.
aus Warschau

MANNHEIM
Dr. H. Haas'sche Buchdruckerei, G. m. b. H.
1910

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. Nietzki und Dr. A. Hagenbach.

Basel, den 26. April 1909.

Der Dekan.

Aug. Hagenbach.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Anregung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. R. O. Herzog im physiologisch-chemischen Laboratorium des chemischen Instituts der Technischen Hochschule „Fridericiana“ zu Karlsruhe während der Zeit vom Januar 1906 bis August 1907 ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Herzog spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus, für die wertvolle, weitgehende Unterstützung bei Ausführung folgender Arbeit. Ich füge dem den Ausdruck meiner Dankbarkeit gegen die Herren Geheimrat Prof. Dr. C. Engler, Geh. Hofrat Prof. Dr. H. Bunte und Prof. Dr. L. Wöhler hinzu, deren wohlwollende Förderung meiner Studien mir stets zuteil geworden ist.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0092

Meiner Frau

Erna

in Liebe gewidmet

Einleitung.

Kolloide und osmotischer Druck.

Für die kolloidalen Lösungen gilt zum Unterschiede von denen der Krystalloide als charakteristisch, dass sie annähernd denselben Dampfdruck zeigen wie das reine Lösungsmittel; oder man kann auch sagen, sie besitzen, wenn überhaupt, einen minimalen osmotischen Druck. Dies haben direkte Bestimmungen des osmotischen Druckes gelehrt, wie sie z. B. von Pfeffer[1]) mit Gummi und Leim, sowie von Anderen[2]) mit anderen Stoffen ausgeführt wurden. Dasselbe zeigen auch Versuche Tammanns,[3]) der die Dampfspannung des Wassers auch nach Zusatz erheblicher Mengen von Gummi und Leim kaum verändert fand. Ebendahin führten Bestimmungen mit Hilfe der Gefrierpunkts-Methode von Gladstone u. Hibbert[4]) und solche, welche später noch von vielen Anderen ausgeführt wurden. Allen diesen Methoden gegenüber kann der Einwand gemacht werden, dass die gefundenen osmotischen Drucke überhaupt auf Rechnung von Verunreinigungen zu setzen seien, die sehr schwer zu entfernen sind.

Eine andere Methode, die zur Orientierung über den osmotischen Druck einer Lösung dienen kann, ist die Messung

---

[1]) Osmotische Untersuchungen, Leipzig. (1877).

[2]) Vgl. bei E. W. Reid Journ. of Physiology, Bd. 31, S. 438. (1904).
„ „ „ Bd. 33, S. 13. (1905).

[3]) Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 2, S. 42. (1888).

[4]) Philos. Mag. (5), Bd. 28, S. 38. (1889).
Ueber die Literatur siehe A. Müller, Kolloide. (1907). Wolfg. Ostwald, Grundriss d. Kolloidchemie (1909). Freundlich. Kapillarchemie (1909).

der Diffusionsgeschwindigkeit, welche eventuell von dem oben genannten Einwand frei ist, soweit sich übersehen lässt, da es sich hierbei nur um die Messung relativer Konzentrationsänderungen handelt. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, dass man mit Nernst[1]) als treibende Kraft der Diffusion eben wieder den osmotischen Druck ansieht. Welcher Hilfsvoraussetzungen es bedarf, um dabei zur Orientierung über den osmotischen Druck zu gelangen, soll im theoretischen Teil auseinandergesetzt werden.

Prinzipiell ist auch noch eine dritte Methode denkbar, die zu einer Orientierung über das Molekulargewicht der Kolloide in Lösungen führen könnte, und zwar die Bestimmung der Oberflächenspannung der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und die Anwendung der Eötvös'schen Gleichung unter der Voraussetzung allerdings, dass die Mischungsregel gälte.[3]) Es wird sich aber erst zeigen müssen, ob man damit zu einem brauchbaren Resultat kommen kann.

Die zweite Methode, die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit, ist in neuerer Zeit bereits von Arrhenius[4]) und seinen Mitarbeitern zur Bestimmung des Molekulargewichts von eiweissartigen Stoffen benutzt worden, allerdings mit einer Versuchsanordnung, von der sich nicht mit Sicherheit sagen lässt, dass sie einwandsfrei ist.

Statt die Lösung gegen das reine Lösungsmittel diffundieren zu lassen, wurde der Versuch bei Gegenwart einer Gallerte-Gelatine vorgenommen. Dies ist nun zwar nach Voigtländer[5]) bei Krystalloiden bis zu einem gewissen Grad gestattet,[6]) dagegen wäre der Beweis zu erbringen, dass das Verfahren bei Kolloiden auch anwendbar ist.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 2, S. 613. (1888).
[2]) Wiedem. Ann., Bd. 27, S. 452. (1886).
[3]) Vgl. dazu L. Zlobicki, Krakauer Akad. Anz. (1906).
[4]) Immunochemie. (1906).
[5]) Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 3, S. 316. (1889).
[6]) Vgl. auch d. Versuch v. P. Nell. Ann. d. Physik, Bd. 18, S. 323. (1905).

Im folgenden sollen Versuche beschrieben werden, die zur Messung der Diffusionskonstanten bei einer grösseren Anzahl von Kolloiden geführt haben. Wie später erörtert werden soll, sind nun zwar die Grundlagen zur Berechnung des Molekulargewichts aus den Diffusionskonstanten nicht völlig einwandfrei, anderseits erscheint es aber wichtig, zu prüfen, ob diese Grösse bei den Kolloiden eine messbare physikalische Konstante vorstellt; in diesem Falle darf man vielleicht hoffen, dass sie einen weiteren Einblick in die Natur der kolloidalen Lösungen gestattet.

Theoretischer Teil.

Allgemeines über Diffusion.

Eine Lösung erfülle ein zylindrisches Gefäss, dessen Achse x sei. Ist nun über diese Lösung reines Lösungsmittel geschichtet, dann wird aus der Lösung der gelöste Stoff in das Lösungsmittel übertreten. Ist q (in Quadratzentimetern) die Fläche des Querschnitts des Gefässes, c die Konzentration darin, dann ist die in der Zeit z (in Tagen) durch den Querschnitt q hindurchgehende Substanzmenge S (in Grammolekülen)

$$= - k q z \frac{dc}{dx}$$ [1]

wo k den sogenannten Diffusionskoeffizienten darstellt. Dies folgt aus der allgemeinen Gleichung, die Fick der Fourierschen Wärmediffusion entsprechend aufgestellt hat.

Nernst[1]) hat nun auf folgende Weise gelehrt, den Vorgang mit der Theorie des osmotischen Druckes zu verknüpfen. »Wenn an der Stelle x der osmotische Druck p vorhanden ist, so wirkt auf die in der Flächenschicht q dx in Lösung befindliche Substanz der Druck — q dp. Wenn c die Konzentration, d. h. die im ccm enthaltene Anzahl g — Molekeln der betreffenden Substanz bedeutet, so ist die Kraft, welche an der Stelle x auf jede g — Molekel wirkt $- \frac{q\,dp}{q\,c\,dx} = - \frac{dp}{c\,dx}$

Bezeichnen wir mit K die Kraft, welche auf eine in Lösung befindliche g — Molekel wirken muss, damit dieselbe sich mit der Geschwindigkeit 1 $\frac{cm}{Sek.}$ bewege, so ist

$$S = - \frac{q\,z}{K} \cdot \frac{dp}{dx}$$

[1]) Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 2, S. 615. (1888).

die Substanzmenge in g — Molekeln, welche durch den Querschnitt q in der Zeit z hindurchwandert, wenn zwei um 1 cm abstehende Schichten die Konzentrationsverschiedenheit 1 aufweisen.

In den Fällen, wo der aufgelöste Stoff mit zunehmender Konzentration sich nicht polymerisiert, ist der osmotische Druck der Konzentration proportional, d. h.

$$p = p_0 c,$$

wo p den Druck in einer Lösung an der Konzentration 1 bedeutet, und wir erhalten

$$S = - \frac{q z p_0}{K} \frac{dc}{dx}.$$

Der Vergleich dieser Formel von Nernst mit der oben angeführten von Fick ergibt die völlige Identität. Es ist

$$K = \frac{p_0}{k}.$$

Andererseits hat Riecke[1]) aus der kinetischen Theorie der Flüssigkeiten die Diffusion abgeleitet und kommt dabei zu dem Resultat, dass der Diffusionskoeffizient

$$k = \frac{86400\, l\, u}{3}$$

ist, wenn u die Geschwindigkeit und l die mittlere Weglänge der Moleküle bedeutet. Da ferner

$$u = U_w \sqrt{2}$$

nach der kinetischen Theorie ist, wenn U_w die molekulare Geschwindigkeit des Wasserstoffs und μ das Molekulargewicht darstellt, so lässt sich aus diesen Gleichungen l die mittlere Weglänge aus dem Molekulargewicht eines Stoffes berechnen. Es zeigt sich nun, was auch theoretisch ziemlich

[1]) Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 6, S. 564. (1890).

einleuchtend ist, dass die l verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel nicht wesentlich voneinander abweichen. Setzen wir sie annähernd konstant, so kann man das Quadrat des Molekulargewichtes des gelösten Stoffes umgekehrt proportional setzen seiner Diffusionskonstante. Auf ganz anderem Wege, nämlich mit Hilfe des Stokes'schen Satzes, leitet W. Sutherland[1]) die freilich in dieser Form ebenfalls empirische Gleichung ab

$$10^{b} \; B^{\frac{1}{3}} \; k = a + b \; B^{\frac{2}{3}},$$

in der k den Diffusionskoeffizienten, B das Molekularvolumen und a und b Konstante darstellen. — Ist das Lösungsmittel Wasser und die Temperatur = 16° C, so gilt (a = 21 u b = 220) die Gleichung

$$10^{b} \; B^{\frac{1}{3}} \; k \quad 21.$$

Dass die oben entwickelte Beziehung zutrifft, haben auf empirischem Wege auch bereits verschiedene Autoren festgestellt, wie Euler,[2]) ferner Thovert[3]) und andere. Es ist somit ohne weiteres klar, dass die Berechnung des Molekulargewichts aus der Diffusionskonstante nur eine empirische Grundlage besitzt, dass es sich also nicht von vornherein sagen lässt, ob die empirische Regel — indirekte Proportionalität zwischen Konstante und Molekulargewicht — auch für Stoffe gilt, deren Molekulargewicht so weit von dem der Krystalloiden entfernt ist, wie das der Kolloide, zumal wenn man in Betracht zieht, dass man nicht weiss, ob man hier die »Teilchengrösse« misst, oder das Molekulargewicht, wie man es sonst definiert.[4])

[1]) Philos. Mag. (6), Bd. 9, S. 781. (1905).

[2]) Wied. Ann., Bd. 63, S. 273. (1897).

[3]) Compt. rend., Bd. 133, S. 1197 (1901) und Compt. rend., Bd. 134, S. 504. (1902). Bd. 150, S. 270. (1910).

[4]) R. O. Herzog, Zeitschr. für Chem. u. Industrie der Kolloide, Heft 1. (1907).

b. Die Berechnung im speziellen Fall.

Wie bereits erwähnt, hat Fick[1]) die Fourier'sche Theorie der Wärmeleitung auf den Diffusionsvorgang übertragen. Indessen ist die allgemeine Gleichung zu einer Prüfung nicht geeignet, sondern es bedarf einer bestimmten, vereinfachenden Versuchsanordnung, um die früher definierte Diffusionskonstante zu messen.

Die ersten ausgedehnteren Versuche über Diffusion einer Lösung gegen das reine Lösungsmittel sind von T. H. Graham[2]) ausgeführt worden. Zunächst bestand seine Versuchsanordnung darin, dass kleine Pulvergläser mit Salzlösung gefüllt, darüber Wasser geschichtet und die Gefässe in grössere Zylinder gestellt wurden, in die man weiterhin Wasser hineinbrachte. Diese Versuchsanordnung ist einer quantitativen Behandlung nicht zugänglich. Wohl aber ist diese möglich bei einer zweiten Versuchsanordnung Grahams.[3]) Graham wandte nun Zylinder an, die mit Wasser gefüllt waren, unter das man mit Hilfe kapillar ausgezogener Pipetten die zu untersuchende Lösung schichtete. Nachdem genügend Zeit vorübergegangen war, wurden mit einem Heber vorsichtig gleiche Portionen abgezogen und zwar 16 im Ganzen. Diese Versuche dienten Stefan[4]) zur Berechnung. Für einen unendlichen Zylinder folgt nämlich die leicht integrierbare Gleichung

$$\frac{dc}{dz} \quad k \quad \frac{d^2c}{dx^2}$$

Um ferner in Rechnung zu bringen, dass der gelöste Stoff bei der geschilderten Versuchsanordnung bis zu den Enden

---

[1]) Pogg. Ann., Bd. 94, S. 59. (1855).

[2]) Phil. Transact (1850), S. 805 und Lieb. Ann., Bd. 77, S. 56 und S. 129 (1851) und Bd. 80, S. 197. (1851).

[3]) Phil. Transact, Bd. 183 (1861) und Lieb. Ann., Bd. 121, S. 1. (1862).

[4]) Wien. Akad. Ber., Bd. 79, S. 161. (1879).

des Zylinders reicht, benutzt Stefan das Prinzip der Reflexion und Superposition, indem er annimmt, dass die Substanzmenge, die durch die Grenzschicht in einem unendlichen Zylinder hinausgetreten wäre, an ihr vollständig reflektiert wird, und dementsprechend zu dem Gehalt, dem die Diffusion in einer Richtung entspricht, addiert werden muss. Die Fourier'schen Reihen, zu denen Stefan gelangt ist, dienten ihm dann dazu, Tabellen zu berechnen, die im folgenden in etwas veränderter Form reproduziert sind, und zwar bedeuten k und z dasselbe wie bisher, h die halbe Höhe einer abgezapften Schicht in Zentimetern. I, II, III und IV den Gehalt der Schichten (von oben an) unter der Voraussetzung berechnet, dass ihre Summe 10000 beträgt.

	I	II	III	IV
0,0400	2414	2466	2535	2587
0,0484	2330	2431	2568	2666
0,0576	2221	2384	2617	2778
0,0676	2085	2329	2671	2914
0,0784	1935	2265	2735	3068
0,0900	1772	2134	2799	3233
0,1024	1607	2121	2866	3404
0,1156	1440	2048	2934	3576
0,1269	1284	1972	2994	3751
0,1444	1135	1896	3049	3921
0,1600	996	1816	3097	4088
0,1936	755	1660	3172	4411
0,2304	563	1504	3217	4717
0,2704	412	1350	3236	5001
0,3136	300	1203	3230	5267
0,3600	214	1063	3201	5516
0,4096	156	935	3166	5746
0,4624	108	817	3114	5960
0,5184	76	710	3054	6157
0,5776	52	616	2990	6341
0,6400	36	533	2920	6510
0,7056	24	459	2849	6666
0,7744	17	394	2776	6811

	I	II	III	IV
0,8464	11	338	2706	6945
0,9216	8	280	2635	7069
1,0000	4	246	2566	7184
1,0816	3	210	2496	7291
1,1664	2	179	2429	7390
1,2544	1	151	2364	7483
1,3456	1	128	2302	7569
1,4400	—	108	2241	7650

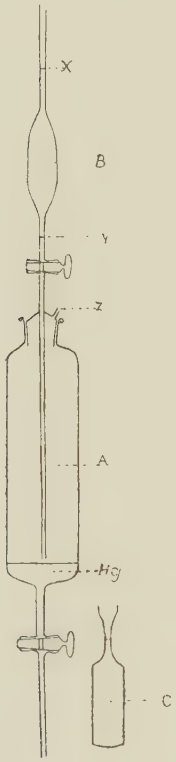
Die hier reproduzierte Tafel ist der Arbeit von Kawalki[1]) entnommen, und die Zahlen um eine Stelle gekürzt. Kawalki zog in die Stefan'sche Tabelle die Gehalte von je 4 Schichten zusammen, wandte aber anstelle der 16 Schichten Grahams 4 an. Die Berechnung nach der Tabelle erfolgte in unserem Falle auf graphischem Wege und zwar so, dass man auf den Koordinaten einmal x und dann den entsprechend oben angegebenen Schichtengehalt auftrug. Es liess sich aus der entstandenen Kurve bei der Berechnung eines Versuches aus dem gemessenen Schichtengehalt, den bekannten h, z und abgelesenen x für jede Schicht k bestimmen. Gerade dadurch, dass es sich hier nicht um die absolute Konzentration, sondern nur um relative Werte zwischen den einzelnen Schichten handelt, ist die Diffusionsmethode gewissen Stoffen gegenüber von grosser Bedeutung, bei denen sich eine absolute Konzentration nicht feststellen lässt, wie bei den Fermenten.

[1]) Wied. Ann., Bd. 54, S. 185. (1894).

Methodik.

a. Versuchsanordnung.

Die Berechnungsweise gebot bereits das Prinzip der Form des anzuwendenden Apparates, also ein zylindrisches Gefäss. Der ganze Apparat stellt ein Modell vor, das sich in den Händen ziemlich vieler Untersucher entwickelt hat. Wie erwähnt, ging Graham bei seiner zweiten Versuchsanordnung so vor, dass er einige Schichten des reinen Lösungsmittels mit der Lösung unterschichtete, ein zweckmässiges Vorgehen, um Vermischungen zu vermeiden; dagegen war das Abhebern eine Operation, die mit erheblichen Fehlerquellen verbunden ist.



Von den verschiedenartigen Verbesserungen, die man an diesen Apparat angebracht hat, scheint die von Oeholm[1]) weitaus die zweckmässigste zu sein.

Der Apparat besteht im ganzen aus folgenden Teilen (siehe Fig. 1) A ist eine weite Glasröhre (Diffusionsgefäss) ungefähr 3,5 cm im Durchschnitt und 25 cm lang. Nach unten ist sie zu einer kapillaren Röhre ausgezogen, in welcher ein Hahn sitzt. B ist eine mit einem Hahn versehene Pipette von etwa 20 ccm Inhalt zwischen den eingesetzten Zeichen x und y. In der Mitte, etwas unter dem Hahn, ist an die Pipette ein glockenförmiger Glasstopfen ange-

[1]) Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 50, S. 312. (1904).

schmolzen, welcher in die Mündung des Gefässes A eingeschliffen ist. Im Propfen befindet sich bei z eine feine Oeffnung, damit die Luft beim Abzapfen und Auffüllen frei in das Gefäss ein- und ausströmen kann. C ist eines der vier Fläschchen, welche zum Aufnehmen der einzelnen Schichten bestimmt sind. Diese wurden so graduiert, dass die Pipette durch Aufsaugen bis zum oberen Zeichen mit Wasser gefüllt wurde, worauf es langsam in die Flasche einströmte, bis die Wasserfläche das untere Zeichen der Pipette erreicht hatte.

Beim Anstellen des Versuches geht man in folgender Weise vor: Zunächst wird Quecksilber durch die am Boden befindliche Kapillare in den Diffusionszylinder gehoben bis knapp an das Ende der Pipettenkapillare, dann füllt man dreimal die Pipette mit dem Lösungsmittel und entleert sie, spült die Pipette genügend mit der zu untersuchenden Lösung aus, füllt sie dann mit ihr und lässt sie unter das Lösungsmittel möglichst langsam und erschütterungsfrei fliessen, wozu etwa ein Zeitraum von 20—30 Minuten nötig ist. Ebenso muss die Entleerung des Apparates recht langsam vor sich gehen, etwa so, dass zwischen dem Fallen der einzelnen Tropfen ein Zeitraum von 5 Sekunden verstreicht. Das Abzapfen der Schichten geschieht durch den unteren Hahn; man lässt zunächst das Quecksilber und dann die vier Schichten in die oben beschriebenen Fläschchen ab.

Bei den Versuchen ist natürlich jede Erschütterung zu vermeiden.

Ferner kommt es ausserordentlich auf Temperaturkonstanz an, sodass z. B. die Gefässe mit den Flüssigkeiten, wie auch die Apparate selbst, längere Zeit im Versuchsraume stehen müssen, bevor der Versuch begonnen wird. Auch ist es notwendig, das Erwärmen durch Strahlung sorgfältig zu vermeiden. Als Versuchsraum dienten zwei Keller, die beide ziemlich Temperaturkonstanz zeigten. Wie bekannt, sind allmähliche Temperaturveränderungen weniger gefährlich als oftmalige kleine Schwankungen, wie sie z. B. in einem Thermostaten erfolgen. Da sich die Versuche durchwegs auf ziemlich erhebliche Zeiträume erstreckten, war natürlich die

Veränderung der Temperatur nicht zu verhindern, immerhin erfolgte sie langsam, oder doch in so kleinen Intervallen, dass sie erhebliche Versuchsfehler kaum zur Folge gehabt haben dürfte. Die Temperaturbestimmung geschah mit Hilfe eines in zehntel Grad geteilten und gesicherten Thermometers, und zwar so, dass man täglich ablas und das Mittel als Versuchstemperatur annahm.

Zur Orientierung seien die Beobachtungen folgender zwei Versuchsreihen mitgeteilt.

I.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
10,0	10,0	10,0	10,0	9,85	9,9	10,0	9,95	9,9	9,5	9,5
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
9,55	9,5	9,35	9,4	9,45	9,4	9,35	9,25	9,15	8,9	8,5
23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
8,3	8,2	8,1	8,0	7,9	7,8	7,75	7,7	7,65	7,5	7,1
34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
7,25	7,2	7,3	7,35	7,35	7,2	7,25	7,3	7,25	7,2	7,2
45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
7,15	7,15	7,15	7,15	7,25	7,35	7,35	7,35	7,35	6,0	6,4
56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
6,0	6,2	6,3	6,4	6,0	5,8	5,8	5,8	5,7	5,6	5,6
67	68									
5,6	5,6									

II.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
11,4	11,6	12,0	11,8	11,7	11,7	11,8	11,8	11,75	11,8	12,0

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
12,1	12,1	12,5	12,4	12,5	12,5	12,9	12,5	12,8	12,7	13,0
23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
13,0	13,0	13,0	13,1	13,3	13,2	13,2	13,3	13,4	13,4	13,4
34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
13,4	13,4	13,5	13,7	13,6	13,5	13,5	13,7	13,7	13,7	13,7
45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
13,6	13,7	13,7	13,7	13,8	13,8	13,8	13,7	13,7	13,7	13,8
56	57	58	59	60						
13,9	14,0	14,0	14,1	14,1						

Die extremsten Temperaturintervalle, die überhaupt beobachtet wurden, betrugen in der ersten oben angeführten Versuchsreihe 4,4 ° C in 68 Tagen und in der zweiten 2,7 ° C in 60 Tagen. Die extremste Temperaturänderung pro 24 Stunden 0,4 ° C, dagegen war die durchschnittliche Variation der Temperatur 0,09 ° C.

Ein weiterer wichtiger Punkt, der beobachtet werden musste, war die Vermeidung einer Infektion durch Mikroorganismen. Um dies zu erzielen, dienten zweierlei Vorsichtsmassregeln. Erstens wurden alle Lösungen so hergestellt, dass sie ½ % Fluornatrium als Antiseptikum enthielten und gleichzeitig mit Toluol gesättigt waren; dasselbe war natürlich auch bei dem angewandten Lösungsmittel der Fall. Zweitens wurden alle Gefässe durch Erhitzen vor dem Gebrauch sterilisiert und ferner solche Stellen, an denen leicht Keime sich ansiedeln konnten, durch sterilisierte Papierhüllen verdeckt. Dagegen vermied man das bequemere Auskunftsmittel, die Apparate durch abnehmbare Kasten zu verdecken, da hierbei Erschütterungen kaum zu vermeiden sind.

b. Die angewandten Stoffe und Analysenmethoden.

Die verwendeten Kolloide sind zumteil Eiweisstoffe, zumteil Fermente, über deren chemische Natur man nichts

bestimmtes aussagen kann — zum kleineren Teil Stoffe anderer Art. Von Eiweisstoffen wurden verwendet: Ovalbumin, Ovomucoïd, Clupeïnsulfat, Caseïn und Oxyhämoglobin. Von Fermenten: Pepsin, Lab, Trypsin, Invertin, Emulsin, Maltase und Papayotin. Die anderen untersuchten Kolloide waren Glykogen, kolloidales Platin nach Bredig und Berlinerblau.

Proteinstoffe.

Ovalbumin.

Zur Verwendung gelangte ein nach Langstein[1]) hergestelltes umkrystallisiertes Produkt. Die Analyse erfolgte durch Hitzekoagulation bei Gegenwart von Salpetersäure und Natriumsulfat. In ein weites Reagenzglas wurden 5—10 ccm der Lösung mit 5 ccm einer gesättigten Natriumsulfatlösung versetzt; mit Wasser verdünnt und drei Tropfen einer doppelt normalen Salpetersäure zugefügt, daraufhin in einem kochenden Wasserbad genau eine Minute lang erhitzt. Der Niederschlag wurde auf ein bis zum konstanten Gewicht bei 110° C getrocknetes Filter gebracht, mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure zeigte, darnach mit Alkohol nachgewaschen und in einem Trockengläschen bei 110° C abermals bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Ovomucoïd.

Nach Mörner[2]) dargestellt. Die Bestimmung geschah durch Analyse des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl.

Chupeïnsulfat.[3])

Die Analyse erfolgte durch Polarisation, zur Kontrolle wurden noch Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl wie Analysen des Sulfatgehaltes ausgeführt.

---

[1]) Hofm. Beitr., Bd. 1, S. 96. (1902).

[2]) Zeitschr. für physiol. Chem., Bd. 18, S. 552.

[3]) Dies Präparat wurde mir von Herrn Dr. R. O. Herzog freundlichst überlassen.

Caseïn.

Käufliches reinstes Caseïn, »nach Hammarsten dargestellt« und in eben nötiger Sodamenge gelöst, sollte gegen eine gleich starke Sodalösung diffundieren. Aber bei allen Versuchen trat nach einiger Zeit Ausflockung ein.

Oxyhämoglobin.

Es wurden einige Versuche mit Oxyhämoglobin in verschiedenen Konzentrationen angestellt. Es gelang aber nicht, Lösungen von solcher Stabilität zu gewinnen, dass sie die notwendige Versuchsdauer ohne Ausflockung überstanden hätten. Als eine Schwierigkeit, die es garnicht besonders wünschenswert machte, die Versuche fortzusetzen, kam hinzu, dass bekanntlich[1]) die Einheitlichkeit der Substanz stark anzuzweifeln ist. Uebrigens konnte qualitativ Diffusion konstatiert werden.

Enzyme.

Die relativen Gehaltsbestimmungen sollen im nächsten Abschnitt im Zusammenhang behandelt werden, im folgenden sei bloss die spezielle Analysen-Methode gebracht.

Invertin.

Zum grössten Teil wurden Präparate angewendet, die aus Extraktion aus lufttrockener, erhitzter und pulverisierter Hefe gewonnen waren, gelegentlich wurde auch ein Handelspräparat (Merck) angewendet. Analyse erfolgt durch Messung der Rohzuckerinversion.

Emulsin.

Es kamen zwei Handelspräparate zur Anwendung (Kahlbaum und Merck) die sich nicht unterschieden. Analyse durch Salicinspaltung.

[1]) Vgl. Abderhalden Lehrb. d. Physiol. Chem. S. 596.

Maltase.

Ein wässeriger Hefeauszug zeigte sich für die Versuche zu instabil, da die Aktivität der Lösung von Tag zu Tag abnahm. Analyse durch Maltase-Hydrolyse.

Lab.

Zur Anwendung kamen zwei käufliche Präparate (Grübler und Witte). Analyse mit Hilfe von Milchgerinnung nach der Methode von Fuld.[1])

Pepsin.

Käufliche Präparate (Grübler und Witte). Die Bestimmung erfolgte nach der Methode von Mette. Sie beruht darauf, dass man Eiweiss (Hühnereiweiss, Serumalbumin, oder Gelatine, die zweckmässig durch einen Niederschlag z. B. von Chlorsilber oder Bariumsulfat getrübt ist) in Kapillaren von 1—1,3 mm lichter Weite und ungefähr 1—1,5 cm Länge in die Fermentlösung gebracht werden (Salzsäurezusatz 0,3 %), die nun auf beiden Seiten eine Auflösung des Eiweisses hervorruft. Dieselbe erfolgt aber nicht ohne weiteres gleichförmig; man muss sie durch oftmaliges Schütteln unterstützen und gelangt zu einiger Konstanz im Ergebnis nur dadurch, dass gleichzeitig grössere Mengen von Versuchen angestellt werden.

Trypsin.

Präparate von Merck und Grübler, Pankreatin »Rhenania«. Analyse wie bei Pepsin, jedoch unter Zusatz von 0,15 % Soda.

---

[1]) Anm. Eine Anzahl Reagenzgläschen mit je 5 ccm frischer, mit Toluol versetzter Kuhmilch werden im Ostwald'schen Thermostaten auf ca. 40° C. vorgewärmt, welcher zu ihrer Aufnahme mit Klammern versehen ist. Ebenso werden weitere Reagenzgläser mit je 0,5 ccm der zu untersuchenden Fermentlösung beschickt und in den Thermostaten hineingegeben. Nun lässt man durch Metronomschläge die Sekunden markieren und giesst im Moment eines Schlages 0 die 5 ccm Milch aus dem kleinen Reagenzglas in das mit Ferment beschickte

Papayotin.

Handelspräparat (Merck) zeigte sich für die Untersuchungen zu instabil. Analysenmethode der für Pepsin beim Trypsin analog.

Andere Kolloide.

Glykogen.

Als Material diente ein Handelspräparat (Merck), das aber, wie der Versuch zeigte, uneinheitlich und auch sonst verunreinigt war. Die Bestimmung erfolgte durch direkte Polarisation und durch Polarisation nach Inversion.[1])

Berlinerblau.

Gereinigtes Berlinerblau wurde in destilliertem Wasser gelöst so oft filtriert, bis ein lange beständiges Präparat resultierte. Damit wurde ein Versuch angestellt; etwa nach drei Monaten war keine merkbare Diffusion zu konstatieren, nach weiteren sechs Wochen ist Ausflockung eingetreten.

Kolloidales Platin.

Nach Bredig dargestellt, flockte nach zu kurzer Zeit aus, als dass sich Diffusion hätte feststellen lassen.

---

weite Reagenzglas ohne dass das letztere aus dem Thermostaten herausgenommen wird. Nun wird es fortwährend im Takt des Metronoms heftig hin und her bewegt. Dauert die Gerinnung über eine oder zwei Minuten, so kann man wohl auch auf einen bestimmten Schlag eine Rennuhr in Gang setzen. Bei einem bestimmten Schlage sieht man die Milch ganz plötzlich griesig werden, eine Bild, das bei starken Lablösungen nicht zu verkennen ist, während bei schwachen Lösungen ziemliche Vorsicht nötig ist (Fuld: Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol., Bd. 2, S. 171. (1902).

[1]) Siehe Gatin-Gruzewska. Pflügers Archiv d. ges. Physiolog. Bd. 103, S. 281. (1904).

c. Gehaltsbestimmung der Fermentlösungen.

Die Gehaltsbestimmung von Fermentlösung kann bei der gegenwärtigen Unkenntnis über diese Stoffe und bei ihrer Unreinheit nur erfolgen durch Messung ihrer katalytischen Wirkung. Die Methoden dazu sind genannt worden, es handelt sich hier um die Frage ihrer quantitativen Verwendung.

Dazu sind zwei Wege denkbar. Der eine ist der, dass man die Funktion (Katalysator-Konzentration), Reaktionsgeschwindigkeit) rechnerisch feststellt und diese Beziehung verwertet. Dies kann z. B. bei der Messung der relativen Konzentration eines proteolitischen Fermentes nach der Regel von Schütz-Borissow erfolgen. Es ist gesagt worden, dass die Eiweiss-Säulen in den Kapillaren von Fermentlösungen aufgelöst werden nach Massgabe der Fermentkonzentration. Die Schütz-Borissow'sche Regel sagt aus, dass die Länge der aufgelösten Eiweissäulen proportional sei der Quadratwurzel der Fermentkonzentrationen. Oder man kann bei der Rohrzuckerinversion von Invertin der Gleichung[1])

$$f = \frac{1}{t} \log \frac{100 + x}{100 - x}$$

(f die Fermentmenge, t die Zeit, x der zur Zeit t invertierte Rohrzucker in %) sich bedienen, um die Fermentmenge zu berechnen.

Es gibt aber auch einen anderen einfacheren Weg, den graphischen, der ausserdem noch den Vorzug einer grösseren Genauigkeit besitzt. Er ist bei dieser Arbeit mit wenigen Ausnahmen in folgender Weise beschritten worden. Von der ursprünglichen zur Untersuchung gelangten Fermentlösung wurde eine erhebliche Anzahl von Verdünnungen in möglichst grösseren Intervallen hergestellt, ebenso wurden einige Verdünnungen von den zu untersuchenden Schichten gewonnen. Nun trug man auf ein Koordinatensystem die Konzentrationen der ursprünglichen Lösung, die unverdünnte als 1000 bezeichnet, und ihre Wirkung, (ausgedrückt z. B. durch die

[1]) Henri, Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 39, S. 194. (1902).

Längen der verdauten Eiweissäulen in Millimeter, durch die abgelesenen Drehungswinkel usw.) auf der andern Achse auf und erhielt so eine Kurve aus den Verdünnungen der ursprünglichen Lösung. Diese Kurve wurde zur Analyse der Schichten in der Weise verwendet, dass aus dem dort abgemessenen Wirkungsgrad des Fermentes zur Aufsuchung seiner Konzentration im Verhältnis zur ursprünglichen Lösung diente. Die Genauigkeit des Resultats wurde durch die Herstellung mehrerer Verdünnungen, wie erwähnt, gesteigert.

d. Die Fehlerberechnung.

Für die Berechnung der mitzuteilenden Messungen ist es notwendig, eine Orientierung über die Genauigkeit der analytischen Methoden, die verwendet wurden, zu gewinnen. Es wurde daher der mittlere Fehler M des Mittelwertes L aus den einzelnen Beobachtungen berechnet nach der bekannten Gleichung

$$ML = \pm \frac{M}{\sqrt{N}},$$

wo N die Anzahl der Beobachtungen bedeutet und M den mittleren Fehler einer Beobachtung. M wird bestimmt durch die Gleichung

$$M = \sqrt{\frac{[vv]}{N-1}}$$

wobei [vv] die Summe der Quadrate der Fehler bedeutet: so wurde berechnet als mittlerer Fehler der Gehaltsbestimmung einer Schicht für

Ovalbumin 4 mgr.
Ovomucoïd 0,6 % zu wenig
Pepsin, Lab 7,4 %
Invertin 2,7 %
Emulsin 3,1 %

Experimenteller Teil.

Aichung der Apparate.

Es war notwendig, eine genaue Aichung der Apparate vorzunehmen, sowohl nach der Richtung, dass es sich um völlig zylindrische Röhren handle, wie auch dass der Fassungsraum der Fläschchen mit dem der Pipette völlig identisch war. Dagegen kam es auf den absoluten Gehalt der Pipette nicht besonders an. Der Gehalt der Fläschchen wurde, wie schon oben erwähnt, durch das Abfüllen aus der zugehörigen Pipette bestimmt.

Die Messung der zylindrischen Gestalt des Diffusionsgefässes und zugleich der Höhe einer Schicht, die aus dem Inhalt eines Pipettengehalts folgt und für die Berechnung der Diffusionskonstanten von grosser Wichtigkeit ist, geschah in folgender Weise. An mehreren Stellen des Rohres wurden Papierstreifen festgeklebt. Man mass nun die Höhe einer Schicht an verschiedenen Stellen des Gefässes, indem durch die Pipette Quecksilber eingebracht wurde, mit Hilfe von Zirkel und Lupe die Entfernungen möglichst feiner Marken über dem Quecksilberniveau vor und nach dem Zufügen der Schicht ab, und übertrug die Längen mit Hilfe eines feinen Stellzirkels auf einen geaichten Masstab. Die Berechnung des mittleren Fehlers ergibt 0,24 mm.

In untenstehender Tabelle, welche die Höhen der einzelnen Schichten enthält, bedeuten K^1, K^2, H^1, H^2, H^3 usw. die bei der Untersuchung benutzten Apparate, die vertikalen Reihen I, II, III, IV und V geben die aus je zwei Ablesungen erhaltenen Schichtenlängen an, H das Mittel derselben und h die halbe Schichtenhöhe (da nur diese für die Rechnung in Betracht kommt).

	I	II	III	IV	V	H	h
	cm	cm	cm	cm	cm	cm	cm
K_1	2,105	2,095	2,108	2,125	—	2,108	1,054
K_2	2,110	2,130	2,110	2,100	2,095	2,109	1,054
H_1	2,257	2,220	2,215	2,235	2,220	2,229	1,114
H_2	2,227	2,230	2,230	2,210	2,235	2,226	1,113
H_3	2,207	2,230	2,207	2,225	2,225	2,219	1,109
H_4	2,180	2,230	2,170	2,190	2,210	2,196	1,098
H_5	2,530	2,495	2,525	2,490	2,480	2,504	1,252
H_6	2,575	2,570	2,550	2,550	2,510	2,551	1,275
H_7	2,525	2,545	2,535	2,510	2,525	2,528	1,264
H_8	2,535	2,535	2,505	2,545	2,500	2,524	1,262
H_9	2,510	2,525	2,520	2,550	2,525	2,526	1,263
H_{10}	2,550	2,560	2,540	2,569	2,540	2,552	1,276

Versuchsdaten.

Die nun folgenden Tabellen enthalten in der ersten Horizontalreihe die (halbe) Höhe einer Schicht des Apparates (h), die Versuchsdauer (z) und die durchschnittliche Temperatur (t).

a, b, c, d gibt den Gehalt der abgezapften Schichten (von unten nach oben), S ihre Summe an, und u den Gehalt der ursprünglichen Lösung. Die zweite senkrechte Reihe enthält die Daten der ersten unter der Voraussetzung umgerechnet, dass ihre Summe 1000 sei. Die dritte Reihe enthält die Diffusionskonstanten aus den Schichten a, b, c, d berechnet, Ka, Kb, Kc, Kd. K ist der Mittelwert.

Vorangehend sind noch jeweils die Resultate der Messungen angegeben, die zur Bestimmung des Schichtengehaltes gedient haben. Bei den Fermentversuchen, bei denen die Mettesche Methode angewendet wurde, sind die Millimeter der verdauten Eiweissäule (mit Mikrometerokular bestimmt) angeführt, bei den Labversuchen die Anzahl Zeiteinheiten (Metronomschläge) bis zur Gerinnung, bei Invertin und Emulsin die abgelesenen Drehungswinkel.

Ovalbumin.

1. h = 1,113 cm. z = 46 Tage. t = 15,3° C.

		Gläschen + Filter + Niederschlag	Gläschen + Filter	Niederschlag	Grm. d. Nschlgs. auf 10 ccm bezg.	
	ccm	gr	gr	gr		
a_1	5	34,5981	34,3156	0,2825	0,5650	= a
a_2	5	35,5104	35,2260	0,2844	0,5688	
b_1	5	33,0904	32,9490	0,1414	0,2828	= b
b_2	5	31,4463	31,3041	0,1422	0,2844	
c	10	34,1150	34,0510	0,0640	0,0640	
d	10	45,4165	45,4105	0,0060	0,0060	
$u/_4$	10	45,4085	45,1796	0,2289	0,9156	= u
$u/_{10}$	10	41,9024	41,8112	0,0912	0,9120	

	gr			
a	0,5669	616	Ka	0,055
b	0,2836	308	Kb	0,053
c	0,0640	70	Kc	0,052
d	0,0060	6	Kd	—
S	0,9205	1000	K	0,054
u	0,9138	—	—	—

2. h = 1,264 cm. z = 68 Tage. t = 7,75° C.

		Gläschen + Filter + Niederschlag	Gläschen + Filter	Niederschlag	Grm. d. Nschlgs. auf 10 ccm bezg.	
	ccm	gr	gr	gr	gr	
a	5	32,9597	32,6691	0,2906	0,5812	
b	5	31,3072	31,1667	0,1405	0,2810	
c	10	34,3187	34,2578	0,0609	0,0609	
d	10	34,0516	34,0464	0,0052	0,0052	
u	5	34,7143	34,2515	0,4628	0,9256	
$u/_2$	5	34,3744	34,1450	0,2294	0,9176	= u
$u/_3$	5	35,2378	35,0845	0,1533	0,9198	

	gr			
a	0,5812	626	Ka	0,045
b	0,2810	303	Kb	0,053
c	0,0609	65	Kc	0,043
d	0,0052	6	Kd	—
S	0,9283	1000	K	0,047
u	0,9210	—	—	—

3. h = 1,275 cm. z = 68 Tage. t = 7,75° C.

		Gläschen + Filter + Niederschlag	Gläschen + Filter	Niederschlag	Grm. d. Nschlgs. auf 10 ccm bezg.	
	ccm	gr	gr	gr	gr	
a	5	34,5052	34,2143	0,2909	0,5818	
b	5	35,2142	35,0727	0,1415	0,2830	
c	10	34,3816	34,3272	0,0544	0,0544	
d	10	34.1165	34,1125	0,0040	0,0040	
u	5	34,7143	34,2515	0,4628	0,9256	
$u_{/2}$	5	34,3744	34,1450	0,2294	0,9176	= u
$u_{/3}$	5	35,2378	35,0845	0,1533	0,9198	= u

	gr			
a	0,5818	630	Ka	0,045
b	0,2830	307	Kb	0,049
c	0,0544	59	Kc	0,041
d	0,0040	4	Kd	—
S	0,9232	1000	K	0,045
u	0,9210	—	—	—

Ovomucoïd.

1. h = 1,276 cm. z = 68 Tage. t = 7,75° C.

		NH_3	Menge Stickstoff	Menge Stickstoff auf 10 ccm bezg.
	ccm	ccm	gr	gr
a_1	5	14,51	0,0203	0,0406
a_2	5	14,46	0,0202	0,0404
b	5	6,10	0,00855	0,0171
c	10	1,96	0,0027	0,0027
d	10	0,29	0,0004	0,0004
u	5	21,21	0,0297	0,0594

	gr			
a	0,0405	668	Ka	0,035
b	0,0171	281	Kb	0,033
c	0,0027	44	Kc	0,034
d	0,0004	7	Kd	—
S	0,0607	1000	K	0,034
u	0,0594	—	—	—

Chupeïnsulfat.

1. h = 1,262 cm. z = 45 Tage. t = 8,2° C.

a	2,10	605	Ka	0,057
b	1,11	320	Kb	—
c	0,26	75	Kc	0,060
d	0,00	—	Kd	—
S	3,47	1000	K	0,058
u	?	—	—	—

2. h = 1,110 cm. z = 40 Tage. t = 12,9° C.

	(a)		(b)		(c)	
a	1,38	559	0,0706	510	0,0336	518
b	0,78	316	0,0401	290	0,0207	319
c	0,23	93	0,0206	149	0,0082	126
d	0,08	32	0,0070	51	0,0024	37
S	2,47	1000	0,1383	1000	0,0649	1000
u	2,61	—	0,1366	—	0,0638	—

Der erste der beiden Versuche liess eine sichere Kontrolle nicht zu, da der Wert für u infolge eines Versehens nicht bestimmt werden konnte. Bei dem zweiten Versuche wurde auf verschiedenen Wegen der Gehalt analysiert und zwar durch Polarisation (a), Stickstoffbestimmung (b) und Schwefelbestimmung (c); dabei ergab sich nun eine völlige Nichtübereinstimmung die auf verschiedene Weise erhalten wurde, für die einzelne Schicht. Da bekanntlich die Trennung der Proteïne untereinander heute noch nicht möglich ist, lehren die Versuche, dass das vorliegende Präparat aus einem Gemisch solcher entstanden ist.

Invertin.

Hefeauszug.

1. h = 1,109 cm. z = 29,2 Tage. t = 16,6° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	100	50	25	12,5	6,25	3,125	1,562	0,781		
Abgeles. Drehungswnikel	−1,29	−0,71	+1,63	+3,82	+5,09	+5,76	+6,06	+6,27		
Konzentrat. d. Schichten	a/2	a/4	a/8	a/16	a/32	b	b/2	b/4	b/8	c
Abgeles. Drehungswinkel	+0,14	+2,65	+4,35	+5,44	+5,96	+1,87	+4,00	+5,16	+5,78	+6,15
Konzentrat. d. Schichten	c/2	c/4	d	d/2						
Abgeles. Drehungswinkel	+6,30	+6,36	+6,40	+6,43						

Mittel graphisch berechnet.

a	710	746	Ka	0,034
b	229	240	Kb	0,035
c	11	12	Kc	—
d	2	2	Kd	—
S	952[1])	1000	K	0,035
u	1000	—	—	—

2. h = 1,098 cm. z = 29,2 Tage. t = 16,6° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	100	50	25	12,5	6.25	3.125	1.562	0,781	a'_{2}	a'_{4}
Abgeles. Drehungswinkel	−1,29	0,71	+1.63	+3.82	+5.09	+5,76	+6.06	+6.27	+0.14	+2,66
Konzentrat. d. Schichten	$a/_{8}$	$a/_{16}$	$a/_{32}$	b	$b/_{2}$	$b/_{4}$	$b/_{8}$	c	$c/_{2}$	$c/_{4}$
Abgeles. Drehungswinkel	+4.36	+5,42	+5,91	+1.80	+4,00	+5.16	+5,80	+6.19	+6,30	+6,34
Konzentrat. d. Schichten	d	$d/_{2}$								
Abgeles. Drehungswinkel	+6,41	+6,43								

Mittel graphisch berechnet.

a	739	754	Ka	0,032
b	229	233	Kb	0,032
c	11	11	Kc	—
d	2	2	Kd	—
S	981	1000	K	0,032
u	1000	—	—	—

[1]) Im Diffusionsgefäss etwas Schimmel.

3. h = 1,109 cm. z = 46 Tage. t = 15,3° C.

Kenzentrat. d. urspr. Lsg.[1])	50	33,3	20	12,5	9,1	6,25	4,76	3,23	2	a_2
Abgeles. Drehungswinkel	+0,04	+1,36	+3,09	+4,31	+4,94	+5,29	5,59	+5,91	+6,15	+6,69

Konzentrat. d. Schichten	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	$c/_5$	d
Abgeles. Drehungswinkel	+3,78	+5,15	+1,98	+4.07	+5,40	+5,92	+6,22	+6,42	+6,48

Mittel graphisch berechnet.

a	777	705	Ka	0,029
b	288	263	Kb	0,028
c	34	31	Kc	0,029
d	1	1	Kd	—
S	1100	1000	K	0 029
u	1000	—	—	—

Präparat Merck.

4. h = 1,275 cm. z = 60 Tage. t = 13,2° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	20	12,5	9,1	4,76	3,85	3,23	2,38	2
Abgeles. Drehungswinkel	−0,96	−0,03	+1,16	+3,11	+3,82	+4,89	+5,10	+5,23	+5,48	+5,61

Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	$c/_5$	d
Abgeles. Drehungswinkel	+3,31	+4,86	+5,37	+2,78	−4,33	+5,34	+5,63	+5,84	+5,92	+6,04

Konzentrat. d. Schichten	$d/_2$
Abgeles. Drehungswinkel	+6,05

[1]) Ursprüngliche Lösung schimmelig.

Mittel graphisch berechnet.

a	26,30	62,03
b	14,20	33,49
c	1,90	4,48
d	—	—
S	42,40	100,00
u	100,00	—

Bei diesen letzten Versuchen zeigt sich eine ausserordentliche Abnahme der Aktivität des diffundierenden Fermentes gegenüber der ursprünglichen Lösung. Ausserdem sind die verhältnismässigen Gehaltszahlen — vermutlich weil die diffundierende Lösung mit der ursprünglichen nicht mehr zu vergleichen ist — zu sehr mit Fehlern behaftet. Wahrscheinlich hängt dieses Verhalten mit Histeresis in der verdünnteren Lösung (die ja bekannt ist) zusammen und ist auf die Darstellung des Fermentes, wohl »Reinigung« durch Fällung mit Alkohol, zurückzuführen.

Emulsin.

Präparat Kahlbaum.

1. h = 1,054 cm. z = 46 Tage t = 15,3° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	20	12,5	9,1	6,25	4,76	3,23	2	
Abgeles. Drehungswinkel	+0,43	+0,13	−0,20	0,58	0,78	−1,09	−1,20	−1,37	1,48	
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	$c/_5$	d
Abgeles. Drehungswinkel	+0,15	−0,50	0,89	+0,01	0,42	−1,07	1,09	1,39	1,53	−1,60

Mittel graphisch berechnet.

a	683	642	Ka	0,040
b	301	283	Kb	0,034
c	70	66	Kc	0,044
d	10	9	Kd	—
S	1064	1000	K	0,036
u	1000	—	—	—

2. h = 1,054 cm. z = 46 Tage. t = 15,3° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	20	12,5	9,1	6,25	4,76	3,23	2	
Abgeles. Drehungswinkel	+0,43	+0,13	−0,20	−0,58	−0,78	−1,09	−1,20	−1,37	−1,48	
Konzentrat. d. urspr. Lsg.	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	$c/_5$	d
Abgeles. Drehungswinkel	+0,14	−0,50	1,18	0,04	−0,48	−1,07	−1,09	−1,40	−1,57	−1,63

Mittel graphisch berechnet.

a	675	656	Ka	0,030
b	284	276	Kb	0,036
c	63	61	Kc	0,028
d	7	7	Kd	—
S	1029	1000	K	0,031
u	1000	—	—	—

Präparat Merk.

3. h = 1,113 cm. z = 60 Tage. t = 13,2° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	20	12,5	9,1	6,25	4,76	3,85	3,23	2,4
Abgeles. Drehungswinkel	+0,18	−0,01	−0,32	−0,65	−0,86	−1,08	−1,22	−1,29	−1,34	−1,38
Konzentrat. d. urspr. Lsg.	2									
Abgeles. Drehungswinkel	−1,46									
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	$c/_5$	d
Abgeles. Drehungswinkel	+0,04	−0,63	−1,13	+0,03	−0,49	−1,07	−1,06	−1,30	−1,52	−1,57

Mittel graphisch berechnet.

a	65,70	61,90	Ka	0,0312
b	32,85	30,95	Kb	0,0288
c	7,10	6,68	Kc	0,0324
d	0,50	0,47	Kd	—
S	106,15	100,00	K	0,0308
u	100,00	—	—	—

Lab.

Präparat Witte. Fünfprozentige Lösung.

1. h = 1,264 cm. z = 54 Tage. t = 16° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	100	50	33,3	20	12,5	9,1	6,25	4,76	3,23	1,61
Gerinnungszeit	3—4	6	8	12	18–19	26–27	36	48	67	134
Parallel-versuch	—	—	8	12	19	24–25	34	46	66	145
Mittel	3,5	6	8	12	18,7	25	35	47	66,5	140
Konzentrat. d. Schichten	$a/_{11}$	$a/_{21}$	$a/_{31}$	$b/_{5}$	$b/_{11}$	$b/_{16}$	c	$c/_{2}$	$c/_{5}$	d
Gerinnungszeit	20	34–35	46–47	18	35	53	12	23 24	67	78
Parallel-versuch	20	34	52–53	17–18	36–37	48–49	—	24	66	76
Mittel	20	34,3	50	17,7	36	50	12	23,7	66,5	77

Mittel berechnet (nach log L = 2,48 — 1,187 log T).[2])

a	66,6	601	Ka	0,063
b	33,6	303	Kb	0,054
c	9,2	83	Kc	0,065
d	1,4	13	Kd	—
S	110,8	1000	K	0,061
u	100,0	—	—	—

[1]) Zweimal filtriert (nach Entnahme der Diffusionsprobe.)
[2]) L = Konzentration, T = Gerinnungszeit.

Präparat Grübler. Fünfprozentige Lösung.

2. h = 1,275 cm. z = 54 Tage. t = 16° C.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	20	12,5	9,10	6,25	4,76	3,23	2,48	2
Gerinnungszeit	10	16	24,7	39	48,3	73	96	134	188	213
Konzentrat. d. urspr. Lsg.	1,61	1,39	1							
Gerinnungszeit	260	329	462							
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	d	
Gerinnungszeit	20	41,5	81,5	18,3	33	74	55,5	103,5	405	

Mittel berechnet (nach log L = 2,85 — 1,1 log T).

a	58,7	597	Ka	0,062
b	29,8	303	Kb	0,053
c	8,6	88	Kc	0,067
d	1,2	12	Kd	0,065
S	98,3	1000	K	0,064
u	100,0	—	—	—

Pepsin.

Präparat Grübler. Dreiprozentige Lösung.

1. h = 1,252 cm. z = 45 Tage. t = 16° C.

Verdauungsversuch nach Mette. (Gelatineröhrchen.)

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	20	12,5	9,10	6,25	4,76	3,23	2.38	1,39
Millim. n. Mette	10,0	10,0	8,7	7,5	7,0	5,2	4,8	4,0	3,1	2,0
„ „ „	10,4	10,1	9,7	8.0	6.0	5,6	5,2	3,9	3,1	2,0
„ „ „	10,3	10,15	8,6	7,3	7,2	5,6	5,0	3,5	3,1	2,4
„ „ „	10,1	10,25	9,5	7,3	6,0	5,0	4,7	4,0	3,0	2,0
„ „ „	10,3	10,25	9,5	7,5	7,6	5,4	4,3	3,5	3,2	2,3
„ „ „	10,4	10,0	9,9	7,8	7,0	5,5	4,8	4,0	3,3	1,8

Mittel	10,25	10,12	9,32	7,56	6,8	5,4	4,8	3,8	3,13	2,1
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	d	
Millim. n. Mette	10,4	7,5	4,8	9,0	8,5	5,8	6,5	4,2	1,5	
„ „ „	10,25	7,5	5,6	9,0	8,0	5,4	6,2	4,5	1,0	
„ „ „	10,2	6,0	5,6	9,8	8,0	5,2	6,2	4,4	1,2	
„ „ „	9,9	7,5	5,2	9,0	7,5	5,5	6,5	4,5	1,7	
„ „ „	9,9	7,4	4,6	8,5	9,0	5,5	5,8	4,8	1,5	
„ „ „	10,0	7,3	5,5	10,2	8,5	5,5	6,8	4,2	1,5	
Mittel	10,11	7,2	5,25	9,62	8,25	5,5	6,33	4,43	1,4	

Mittel graphisch berechnet.

a	609	620	Ka	0,055
b	281	286	Kb	(0,042)
c	84	86	Kc	0,066
d	8	8	Kd	0,057
S	982	1000	K	0,059
u	1000	—	—	—

Präparat Grübler. Fünfprozentige Lösung.

2. h = 1,054 cm. z = 45 Tage. t = 12° C.

a. Verdauungsversuch.
(Mette'sche Methode, Eiweissröhrchen).

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	$u/_{25}$	$u/_{50}$	$u/_{100}$							
Millimeter nach Mette	4,8	3,6	2,7							
Konzentrat. d. Schichten	$a/_{20}$	$a/_{80}$	$a/_{160}$	$b/_{20}$	$b/_{80}$	$b/_{160}$	$c/_{10}$	$c/_{40}$	$c/_{80}$	d
Millimeter nach Mette	4,0	2,28	1,6	2,9	1,6	1,4	2,6	1,5	0,9	2,87
Konzentrat. d. Schichten	$d/_{10}$									
Millimeter nach Mette	1,17									

Mittel berechnet nach dem „Zeitgesetz“
(Konzentration in qdrmm.)

a	439	573	Ka	0,061
b	250	326	Kb	—
c	76	99	Kc	0,064
d	1	1	Kd	—
S	776	1000	K	0,062
u	752	—	—	—

b. Nach Labwirkung bestimmt.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	u	$u/_2$	$u/_4$	$u/_8$	$u/_{16}$					
Gerinnungszeit	6,5	16	35	81	189					
Konzentrat. d. Schichten	a	$a/_2$	$a/_4$	$a/_8$	b	$b/_2$	$b/_4$	c	$c/_2$	d
Gerinnungszeit	12	29,5	65	171	24	53	126	94	205	—

Mittel berechnet (nach 1,212 log L + log T = 2,28).

a	9,4	570	Ka	0,062
b	5,7	345	Kb	—
c	1,4	85	Kc	(0,056)
d	—	—	Kd	—
S	16,5	1000	K	0,062
u	16,0	—	—	—

Präparat Witte. Fünfprozentige Lösung + 1% Gummiarabikum.

3. h = 1,114 cm. z = 46 Tage. t = 15,3° C.

Verdauungsversuch (Mette'sche Methode, Gelatineröhrchen.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	33,3	20	12,5	9,1	6,25	4,76	3,23	2
Millim. n. Mette	8,55	6,26	4,5	4,1	3,26	3,04	2,15	2,64
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_5$	d
Millim. n. Mette	7,15	4,5	2,75	5,8	3,4	4,3	1,85	—

Mittel graphisch berechnet.

a	588	560	Ka	0,069
b	369	352	Kb	—
c	92	88	Kc	0,062
d	—	—	Kd	—
S	1049	1000	K	0,065
u	1000	—	—	—

Präparat Witte. Einprozentige Lösung.

4. h = 1,054 cm. z = 30,6 Tage. t = 16,4° C.

Nach Labwirkung bestimmt.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	25	20	14	10	8,3	5	3,3	2,5
Gerinnungszeit	4,5	8	10,2	13,5	18,5	30	33	62	109	177
Konzentrat. d. urspr. Lsg.	2	1								
Gerinnungszeit	253	630								
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{10}$	$a/_{20}$	b	$b/_2$	$b/_5$	$b/_{10}$	c	$c/_2$
Gerinnungszeit	9	24	64	95	8	19	54	139	34	85
Konzentrat. d. Schichten	$c/_5$	d								
Gerinnungszeit	300	720								

Mittel graphisch berechnet.

a	596	606	Ka	0,074
b	299	304	Kb	0,068
c	80	82	Kc	0,078
d	8	8	Kd	—
S	983	1000	K	0,074
u	1000	—	—	—

5. h = 1,054 cm. z = 30,6 Tage. t = 16,4° C.

Nach Labwirkung bestimmt.

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	20	33,3	25	20	14	10	8,3	5	3,3	2,5
Gerinnungszeit	4,5	8	10,2	13,5	18,5	30	33	62	109	177
Konzentrat. d. urspr. Lsg.	2	1								
Gerinnungszeit	253	630								
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{10}$	$a/_{20}$	b	$b/_2$	$b/_5$	$b/_{10}$	c	$c/_2$
Gerinnungszeit	8,5	22,5	53	97	9,5	18	51,5	119	38	90
Konzentrat. d. Schichten	$c/_5$	d								
Gerinnungszeit	304	630								

Mittel graphisch berechnet.

a	639	625	Ka	0,066
b	296	290	Kb	0,055
c	77	75	Kc	0,073
d	10	10	Kd	–
S	1022	1000	K	0,065
u	1000	–	—	–

Trypsin.

Präparat Grübler. Gesättigte Lösung.

1. h = 1,262 cm. z = 54 Tage. t = 16° C.

Verdauungsversuch (Mette'sche Methode, Gelatineröhrchen.)

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	33,3	20	12,5	6,25	3,23	2			
Millim. n. Mette	9,94	6,96	4,81	3,14	1,83	0,85	0,5			
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	$c/_5$	d
Millim. n. Mette	6,43	3,3	1	8,4	4,79	2,04	3,63	1,75	0,58	0,94

Mittel graphisch berechnet.

a	485	465	Ka	0,137
b	395	379	Kb	—
c	128	123	Kc	0,099
d	34	33	Kd	0,108
S	1042	1000	—	—
u	1000	—	—	—

Präparat Grübler. Gesättigte Lösung.
2. h = 1,114 cm. z = 40,1 Tage. t = 12,9° C.
Verdauungsversuch (Mette'sche Methode, Eiweissröhrchen).

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	20	9,1	6,25	4,76	3,85	3,23	2	
Millim. n. Mette	8	5,1	2,23	2,3	0,9	1,3	0,55	0,9	
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	$b/_2$	$b/_5$	c	$c/_2$	d
Millim. n. Mette	6,86	3,6	1,65	3,9	2,55	3,07	1,5	0,9	1,2

Mittel graphisch berechnet.

a	63,5	62,02	Ka	0,0583
b	29,3	28,61	Kb	0,0446
c	5,6	5,47	Kc	0,0559
d	4,0	3,90	Kd	0,0969
S	102,4	100,0	—	—
u	100,0	—	—	—

Präparat Merck. Gesättigte Lösung.
3. h = 1,113 cm. z = 40,1 Tage. t = 12,9° C.
Verdauungsversuch (Mette'sche Methode, Eiweissröhrchen.)

Konzentrat. d. ursp. Lsg.	50	20	9,1	6,25	4,76	3,85	3,23	2		
Millim. n. Mette	8,7	7,25	5,3	4,7	3,5	2,5	1,85	1,6		
Konzentrat. d. Schichten	$a/_4$	$a/_5$	$a/_{11}$	b	b_2	$b/_5$	c	$c/_2$	$c/_5$	d
Millim. n. Mette	7,2	6,2	3,4	7,6	6,2	4,5	4,2	3,8	1,1	2,2

Mittel graphisch berechnet.

a	60,2	60,87	Ka	0,0619
b	27,3	27,61	Kb	0,0391
c	8,5	8,59	Kc	0,0698
d	2,9	2,93	Kd	0,0815
S	98,9	100,0	—	—
u	100,0	—	—	—

Pankreatin „Rhenania".

4. h = 1,098 cm. z = 40,1 Tage. t = 12,9° C.

Verdauungsversuch (Mette'sche Methode, Eiweissröhrchen.)

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	50	20	9,1	6,25	4.76	3,85	3.23	2
Millim. n. Mette	6,1	5,13	3,36	2,95	2,4	2,2	1,3	0,4
Konzentrat. d. Schichten	a_4	$a/_{11}$	b	$b/_5$	c	$c/_2$	d	
Millim. n. Mette	6,1	2,35	6,83	2,3	3,2	1,6	0,9	

Mittel graphisch berechnet.

a	60,0	62,73	Ka	0,0541
b	25,5	26,66	Kb	0,0335
c	7,4	7,74	Kc	0,0597
d	2,75	2,87	Kd	0,0938
S	96,65	100,0	—	—
u	100,0	—	—	—

Pankreatin „Rhenania".

5. h = 1,276 cm. z = 68 Tage. t = 7,75° C.

Verdauungsversuch (Mette'sche Methode, Eiweissröhrchen.)

Konzentrat. d. urspr. Lsg.	33,3	20	12,5	10	6,25	5				
Millim. n. Mette	9,61	6,15	4,66	3	2	1,5				
Konzentrat. d. Schichten	$a/_2$	$a/_3$	$a/_5$	$a/_{10}$	b	b_2	$b/_5$	c	$c/_2$	d
Millim. n. Mette	8	6,58	4,5	2,17	8,06	5.33	2.35	3,5	1,5	—

Mittel berechnet aus Konzentration × Millimeter.

a	21,3	614	Ka	0,047
b	10,1	290	Kb	—
c	3,2	94	Kc	0,050
d	—	—	Kd	—
S	34,6	1000	—	—
u	31,5	—	—	—

Hier liegt offenbar derselbe Fall vor wie Clupeïnsulfat, also ein Gemisch von Stoffen, in diesem Falle Fermenten, was übrigens qualitativ durch die Arbeiten von E. Fischer und E. Abderhalden[1]) nachgewiesen wurde.

Glykogen.

1. h = 1,098 cm. z = 68 Tage t = 7,75° C.

Bestimmungen mittelst Polarisation.

a. Vor Inversion.

a	6,52	60,48
b	2,70	25,02
c	0,92	8,57
d	0,64	5,93
S	10,79	100,0
u	10,71	—

b. Nach Inversion.

a	1,16	58,01
b	0,51	25,50
c	—	—
d	0,20	6,50

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chem., Bd. 46, S. 5. (1905).

2. h = 1,114 cm. z = 104 Tage. t = 6,7° C.

a	5,79	54,06	Ka	0,007
b	2,81	26,24	Kb	0,011
c	1,19	11,11	Kc	0,004
d	0,92	8,59	Kd	0,002
S	10,71	100,00	—	—
u	10,71	—	—	—

Die Werte für K lehren, dass hier eine Verteilung nach Stefan nicht vorliegt, dass man es aber hier wiederum mit einem Gemisch von Stoffen zu tun hat.

Ergebnisse.

Schreibt man zuerst das Ergebnis der einwandsfreien Versuche übersichtlich zusammen, dann findet man folgende Diffusionskonstanten bei den entsprechenden Temperaturen

Ovalbumin	0,054		15,30° C.
„	0,045		7,75 „
„	0,047		7,75 „
Ovomucoïd	0,034		7,75 „
Pepsin	0,062	Verdauung	12,00 „
„	0,062	Labwirkung	12,00 „
„	0,059	Verdauung	16,00 „
„	0,074	Labwirkung	16,40 „
„	0,065	Labwirkung	16,40 „
„	0,065	Verdauung	15,30 „
Lab	0,061		16,00 „
„	0,064		16,00 „
Invertin	0,035		16,60 „
„	0,032		16,60 „
„	0,029		15,30 „
Emulsin	0,036		15,30 „
„	0,031		15,30 „
„	0,031		13,20 „

Aus den Bestimmungen für Ovalbumin, die um 7,55 ° C auseinanderliegen, lässt sich der Temperaturkoeffizient der Diffusion nach der Formel $K = Ko\ (1 + \alpha t)$ berechnen. Man erhält: $\alpha = 0{,}028$ nahe dem Temperaturkoeffizienten der für Krystalloide gilt.[1])

[1]) Nernst Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 2, S. 622. (1888).

Berechnet man damit alle Werte für 18° C, dann ergibt sich

		Mittel.
Ovalbumin	0,058	0,059
„	0,058	
„	0,060	
Ovomucoïd	0,044	
Pepsin	0,072	0,070
„	0,072	
„	0,062	
„	0,077	
„	0,068	
„	0,070	
Lab	0,064	0,066
„	0,068	
Invertin	0,036	0,033
„	0,033	
„	0,031	
Emulsin	0,039	0,036
„	0,033	
„	0,036	

Die Tabelle zeigt zunächst, dass die Koeffizienten nicht sehr voneinander abweichen und ungefähr zehnmal kleiner sind als die der Krystalloide in wässeriger Lösung. Das stimmt auch überein mit den Werten die Graham und Arrhenius erhalten haben. Will man einen Schluss auf das Molekulargewicht ziehen, dann muss man wie Seite 7 besprochen wurde, dasselbe dem Quadrat des Diffusionskoeffizienten umgekehrt proportional setzen. Verwendet man die Versuche Thoverts als Grundlage zur Berechnung, so gilt für das Molekulargewicht

$$M = \frac{59{,}2}{K^2}$$

wo K der Diffusionskoeffizient ist. So ergibt sich für

Ovalbumin	17 000
Ovomucoïd	30 000

(Pepsin Lab)	13 000
Invertin	54 000
Emulsin	45 000

Zum Vergleich seien hier noch Molekulargewichtsbestimmungen für Ovalbumin angeführt, die von anderen Autoren auf anderem Wege erhalten worden sind.

Sabanejew und Alexandrow[1]) geben das M. G. als 14 000 an.

C. J. Martin[2]) erhielt das M. G. von 20—30 000.

Dagegen berechnet Sutherland[3]) das M. G. für Ovalbumin zu 33 000.

Die Versuche für Pepsin und Lab wurden zusammengezogen, da die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze liegen und nach den heutigen Anschauungen eine Identität beider Fermente nicht ausgeschlossen ist.

Im Allgemeinen stimmen die Werte der Molekulargewichte der Grössenordnung nach gut überein mit anderen, die auf völlig anderem Wege ermittelt wurden. Dies sowohl, wie auch der Temperaturkoeffizient sprechen dafür, dass wirklich der osmotische Druck die treibende Kraft bei der Diffusion auch der Kolloide darstellt, und dass es nicht durch anders geachtete Kräfte hervorgerufen ist.

In den obigen Tabellen wurden die Resultate der Bestimmungen für Trypsin, Clupeïnsulfat und Glykogen nicht aufgenommen. Bei diesen drei Stoffen zeigt, wie erörtert wurde, die Abweichung von der nach dem Stefanschen Gesetz geforderten Verteilung, dass die vorliegenden Präparate Mischungen von Stoffen mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten enthalten. Die Versuche mit verschiedenen Präparaten, besonders mit den Fermentpräparaten, denen erhebliche Verunreinigungen von der Herstellung her innewohnten, zeigen an, dass solche keinen besonderen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit haben.[4])

---

[1]) Journ. russ. physik. Chem. Ges., Bd. 2, S. 7—19. (1891). Ref. Zeitschr. für physik. Chem., Bd. 9, S. 88. (1892).

[2]) Journ. of physiol., Bd. 20, S. 364, cit — nach H. Aron Bioch. c, Bd. 3, S. 509. (1905).

[3]) Siehe S. 12.

[4]) Siehe Versuch: Pepsin mit Gummi.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Versuche haben ergeben:

1. Die Diffusionskonstante von kolloidalen Lösungen lässt sich bestimmen und ist scheinbar von Verunreinigungen sowie von der Vorgeschichte der Kolloiden ziemlich unabhängig, doch wurde ein Fall gefunden, der auf eine solche Abhängigkeit hindeutet. (Invertin Merck, vergl. auch Berlinerblau).

2. Es spricht nichts dagegen, die Grösse des Temperaturkoeffizienten aber dafür, dass der osmotische Druck bei den Kolloiden die treibende Kraft der Diffusion vorstellt.

3. Die Diffusionskoeffizienten weichen nicht stark voneinander ab, speziell die für Lab und Pepsin nicht.

4. Die berechneten Molekulargewichte stimmen der Grösseordnung nach mit den auf anderen Wegen ermittelten gut überein.

5. Liegen Gemische von Stoffen mit gleichartigen chemischen Reaktionen, aber verschiedenem Molekulargewicht und damit mit verschiedenen Diffusionskoeffizienten vor, so zeigt sich, dass durch die Abweichung von der Stefanschen Verteilung ein Schluss auf die Existenz solcher Stoffgemische gezogen werden kann (Trypsin, Glykogen).

6. Bisher konnte bloss bei hydrophilen, nicht aber bei Suspensionskolloiden Diffusion beobachtet werden.

Vita.

Ich, Hermann Henryk Kasarnowski, Sohn des selbstständigen Kaufmanns Isaak Kasarnowski und seiner Frau Eva, geb. Zeitlin, wohnhaft in Warschau, wurde am 19. August 1879 zu Warschau geboren, woselbst ich meine Vorbildung an der Privat-Realschule des Herrn Gorski genoss. Nach Absolvierung derselben im Jahre 1898 verblieb ich ein Jahr im elterlichen Hause, um mich den fremden Sprachen zu widmen und im Frühjahr 1899 unterzog ich mich der Maturitätsprüfung an der staatlichen Realschule zu Pinsk (Russland). Im Herbst desselben Jahres betrat ich die technische Schule zu Warschau und verblieb daselbst ein Jahr; im Herbst 1900 begab ich mich nach Karlsruhe und wurde als ordentlicher Studierender der Technischen Hochschule auf der chemischen Abteilung inscribiert. Daselbst studierte ich bis 1905 und legte während dieser Zeit die akademische Vorprüfung und die akademische Schlussprüfung ab, und nach Vorlegung meiner Diplomarbeit über »Die dilute Färbung der natürlichen und künstlichen Alkali- und Erdalkalihalogeniden« wurde mir der akademische Grad eines Diplomingenieurs erteilt. Zu gleicher Zeit übernahm ich eine Assistentenstelle an der physiologisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts, woselbst ich 2 Jahre verblieb. Hier führte ich auch unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Herzog meine Doktorarbeit aus. Hierauf wurde ich als Assistent an der Grossherzogl. Bad. Prüfungs- und Versuchsanstalt der Technischen Hochschule zu Karlsruhe angestellt und nach einem halben Jahre ging ich in die Praxis, indem ich einen Posten als Betriebschemiker und Betriebsleiter in der Sunlight-Seifenfabrik in Rheinau begleite.

Während meinen Studien hörte ich Vorlesungen und nahm auch teil an den Uebungen folgender Dozenten: Engler, Bunte, Leblanc, Haber, Scholl, Dieckhoff, Wöhler, Eitner, Rupp, Lehmann, Futterer, Schwarzmann, Migula, Lindner und Disteli.